






OXA(THIA)DIAZOLOXYPHENYL ACRYLATE

Patent number: JP6329649
Publication date: 1994-11-29
Inventor: PEETAA GERUDESU; HERUBERTO GAIYAA; URURIHI
HAINEMAN; HAINTSUUBIRUHERUMU DEENE; MAAKU
UIRUHERUMU DORUUZU; SHIYUTEFUAN DOUTSUTSUMAN
Applicant: BAYER AG
Classification:
- International: A01N43/82; C07D271/06; C07D413/06; C07D285/08;
C07D413/12; C07D417/06; C07D417/12
- european: A01N43/82; C07D271/06D; C07D285/08D; C07D413/04;
C07D417/04
Application number: JP19940110408 19940426
Priority number(s): DE19934314501 19930503; DE19934341066 19931202

Also published as:

 EP0623604 (A:
 EP0623604 (A:
 DE4341066 (A
 BR9401670 (A
 EP0623604 (B

Abstract not available for JP6329649

Abstract of corresponding document: **EP0623604**

The application describes novel oxa(thia)diazole-oxyphenylacrylates of the formula (I) in which R, Z, Y and X have the meanings given in the description, a process for the preparation of these compounds, and their use as pesticides.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329649

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

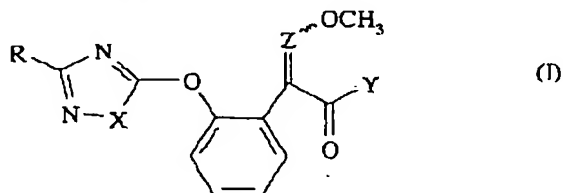
(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 285/08				
A 0 1 N 43/82	1 0 4	9159-4H		
C 0 7 D 271/06				
413/06	2 1 3	7602-4C		
	3 3 3	7602-4C		
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 35 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平6-110408	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフエル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成6年(1994)4月26日	(72) 発明者	ベーター・ゲルデス ドイツ52080アーヘン・パルトシュトラ ーセ75
(31) 優先権主張番号	P 4 3 1 4 5 0 1 . 9	(72) 発明者	ヘルベルト・ガイヤー ドイツ40789モンハイム・ザントシュトラ ーセ66
(32) 優先日	1993年5月3日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(31) 優先権主張番号	P 4 3 4 1 0 6 6 . 9		
(32) 優先日	1993年12月2日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 オキサ (チア) - ジアゾルーオキシフェニルアクリレート

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 式 (I) のオキサ (チア) - ジアゾルーオキシフェニルアクリレート、これらの化合物を製造する方法ならびにそこで用いられる製造中間体のオキサジアゾール化合物、および病害虫を防除する目的での式 (I) の化合物の使用。



〔式中、YはOCH₃またはNHCH₃を；ZはCHまたはNを；XはOまたはSを；Rはハロゲン、(ハロ)アルキルまたは基-A-Arを；表し、こゝでArは(置換)アリールまたは(置換)ヘテロアリール、AはO, S, NH, CH₂, CO, SO₂, SO₂-CH₂, NH-CH₂等、をそれぞれ示す〕

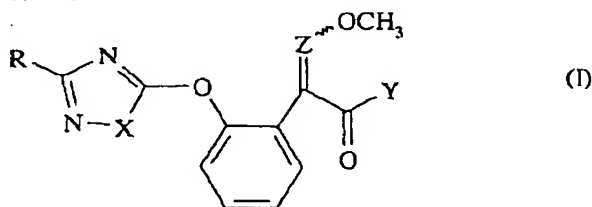
【効果】 式 (I) の化合物は、果樹、穀類、その他の栽培植物の病害に対してすぐれた防除活性を示す。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (I)

【化1】



式中、

YはOCH₃またはNHCH₃を表し、

Zは=CH-または=N-を表し、

Rはハロゲン、アルキルまたはハロゲノアルキル、または式Ar-A-の基を表し、ここでArは置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールを表し、そしてAは酸素、硫黄、または式-OCO-、-COO-、-CO-、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-CHR'-、-CHR'-CH₂-、-CH₂-CHR'-、-S(O)-、-SO₂-、-NH-CH₂-、-CH₂-NH-、-NH-、-N(CH₃)-、-CH₂O-、-CH₂S-、-CH₂SO-、-CH₂SO₂-、-OCH₂-、-SCH₂-、-SO-CH₂-、-SO₂CH₂-の基、または直接結合を表し、ここでR'は水素を表すか、あるいはRの意味を有し、そしてXは酸素または硫黄を表す、のオキサ(チア)-ジアゾル-オキシ-フェニルアクリレート。

【請求項2】 式中、

Rがフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、C₁-C₄-アルキルまたは1~5個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子をもつC₁-C₂-ハロゲノアルキルを表すか、あるいは式Ar-A-の基を表し、ここでArは同一であるか、あるいは異なるように1または2回以上置換されていてもよい6~10個の炭素原子を有するアリールを表すか、あるいは同一であるか、あるいは異なるように1または2回以上置換されていてもよく、および/またはベンゾ融合されていてもよい2~9個の炭素原子および1~5個の同一であるか、あるいは異なる異種原子を有するヘテロアリールを表し、ここで適当な置換基は各場合においては次の通りである：ハロゲン、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、アミノ、ホルミル、カルバモイル、チオカルバモイル、各場合において1~6個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニルまたはアルキルスルホニル、各場合において2~6個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のアルケニルまたはアルケニルオキシ、各場合において1~6個の炭素原子および1~13個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアル

ルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル、各場合において2~6個の炭素原子および1~13個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルケニルまたはハロゲノアルケニルオキシ、各場合において個々のアルキル部分の中に1~6個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のN-アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニルオキシ、ヒドロキシイミノアルキルまたはアルコキシイミノアルキル、各場合において1~6個の炭素原子を有する各場合において二重に結合したアルキレンまたはジオキシアリレン(これらの基は各場合においてハロゲンおよび/または1~4個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルおよび/または1~4個の炭素原子および1~9個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルにより同一であるか、あるいは異なるように1または2回以上置換されていてもよい)、3~7個の炭素原子を有するシクロアルキル、2~6個の炭素原子および1~3個の同一であるか、あるいは異なる異種原子-とくに窒素、酸素および/または硫黄-を有する3~7員の複素環、ならびにフェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、フェニルエチルまたはフェニルエチルオキシ(これらの基はフェニル部分においてハロゲンおよび/または1~4個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルおよび/または1~4個の炭素原子および1~9個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルおよび/または1~4個の炭素原子および1~9個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルコキシにより同一であるか、あるいは異なるように1または2回以上置換されていてもよい)、そしてAが酸素、硫黄、または式-OCO-、-COO-、-CO-、-CH₂-、-CH₂CH₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-CHR'-、-CHR'-CH₂-、-CH₂CHR'-、-S(O)-、-SO₂-、-NH-CH₂-、-CH₂-NH-、-NH-、-N(CH₃)-、-CH₂O-、-CH₂S-、-CH₂SO-、-CH₂SO₂-、-OCH₂-、-SCH₂-、-SO-CH₂-、-SO₂CH₂-の基、または直接結合を表し、ここでR'は水素を表すか、あるいはRの意味を有し、そしてXが酸素または硫黄を表す、請求項1の式(I)のオキサ(チア)-ジアゾル-オキシ-フェニルアクリレート。

【請求項3】 式中、

Rがフッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、n-、i-、s-またはt-ブチルを表すか、あるいは1~5個

(3)

3
の同一であるか、あるいは異なるFおよびC1原子をもつC₁-C₂-ハロゲノアルキルを表すか、あるいは式Ar-A-の基を表し、ここでArは同一であるか、あるいは異なるように1~5回置換されていてもよい6~10個の炭素原子を有するアリールを表すか、あるいは同一であるか、あるいは異なるように1~5回置換されていてもよく、および/またはベンゾ融合されていてもよい2~9個の炭素原子および1~3個の同一であるか、あるいは異なる異種原子-とくに窒素、酸素および/または硫黄-を有するヘテロアリールを表し、ここで適当な置換基は各場合においては次の通りである：ハロゲン、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、アミノ、ホルミル、カルバモイル、チオカルバモイル、各場合において1~4個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニルまたはアルキルスルホニル、各場合において2~4個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のアルケニルまたはアルケニルオキシ、各場合において1~4個の炭素原子および1~9個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル、各場合において2~6個の炭素原子および1~9個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルケニルまたはハロゲノアルケニルオキシ、各場合において個々のアルキル部分の中に1~4個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のN-アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニルオキシ、ヒドロキシイミノアルキルまたはアルコキシイミノアルキル、各場合において1~4個の炭素原子を有する各場合において二重に結合したアルキレンまたはジオキシアリレン（これらの基は各場合においてハロゲンおよび/または1~3個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルおよび/または1~3個の炭素原子および1~7個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルにより同一であるか、あるいは異なるように1または2回以上置換されていてもよい）、3~6個の炭素原子を有するシクロアルキル、4~6個の炭素原子および1または2個の同一であるか、あるいは異なる異種原子-とくに窒素、酸素および/または硫黄-を有する5~7員の複素環、ならびにフェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、フェニルエチルまたはフェニルエチルオキシ（これらの基はフェニル部分においてハロゲンおよび/または1~3個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルおよび/または1~3個の炭素原子および1~

4
7個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルおよび/または1~3個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルコキシおよび/または1~3個の炭素原子および1~7個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルコキシにより同一であるか、あるいは異なるように1~3回置換されていてもよい）、そしてAが酸素、硫黄、または式-S(O)-、-SO₂-, -NH-, -N(CH₃)-、-CH₂O-, -CH₂S-, -OCH₂-, -SCH₂-の基、または直接結合を表し、そしてXが酸素または硫黄を表す、請求項1の式(I)のオキサ(チア)-ジアゾルーオキシフェニルアクリレート。

【請求項4】 式中、

Rが塩素、臭素、メチル、エチル、CF₃、CH₂F、CHF₂、C1I₃、CH₂Cl、CHCl₂、CFC1₂、CF₂Clを表すか、あるいは式Ar-A-の基を表し、ここでArは各場合において同一であるか、あるいは異なるように1~3回置換されていてもよいフェニルまたはまたはナフチルを表すか、あるいはフラニル、チエニル、ピロリル、オキサゾリル、チアゾリル、イソキサゾリル、ピラゾル、イソチアゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、トリアゾリル、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニルまたはトリアジニル（これらの基は各場合において同一であるか、あるいは異なるように1~3回置換されていてもよい）を表し、ここで適当な置換基は各場合においては次の通りである：フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、アミノ、ホルミル、カルバモイル、チオカルバモイル、メチル、エチル、n-またはi-プロピル、n-, i-, s-またはt-ブチル、メトキシ、エトキシ、n-またはi-プロポキシ、n-, i-, s-またはt-ブトキシ、メチルチオ、エチルチオ、メチルスルフィニル、メチルスルホニル、アリル、ブテニル、アリルオキシ、ブテニルオキシ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルフィニル、トリフルオロメチルスルホニル、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アセチル、アセトキシ、メチルスルホニルオキシ、エチルスルホニルオキシ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ヒドロキシイミノメチル、ヒドロキシイミノエチル、メトキシイミノメチル、メトキシイミノエチル、エトキシイミノメチル、エトキシイミノエチル、プロパン-1, 3-ジイル、ブタン-1, 4-ジイル、ジオキシメチレン、ジオキシエチレン、ジオキシプロピレン、ジフルオロジオキシメチレン、テトラフルオロジオキシエチレン、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ピロリジニル、1-ピペリジニル、1-パーヒドロアゼピニル、4-モルホリニル、

(4)

あるいはフェニル、フェノキシ、ベンジルまたはベンジルオキシ（前記フェニル、フェノキシ、ベンジルまたはベンジルオキシは各場合においてフッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、トリフルオロメチルおよび／またはトリフルオロメトキシ1～3回同一であるか、あるいは異なるように置換されていてもよい）、そしてAが酸素、硫黄、または式 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-SCH_2-$ の基、または直接結合を表し、そしてXが酸素または硫黄を表す、請求項1の式(I)のオキサ（チア）-ジアゾルーオキシフェニルアクリレート。

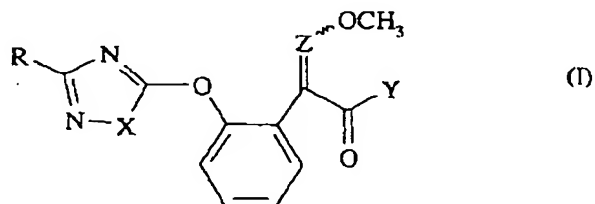
【請求項5】 少なくとも1種の請求項1～4の式(I)の化合物を含有することを特徴とする病害虫を防除する組成物。

【請求項6】 請求項1～4の式(I)の化合物を病害虫および／またはそれらの生息地に作用させることを特徴とする、病害虫を防除する方法。

【請求項7】 病害虫を防除するための式(I)の化合物の使用。

【請求項8】 一般式(I)

【化2】



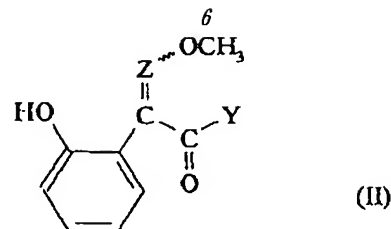
式中、

Yは OCH_3 または $NHCH_3$ を表し、

Zは $=CH-$ または $=N-$ を表し、

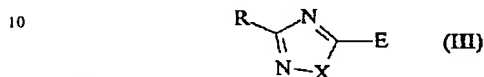
Rはハロゲン、アルキルまたはハロゲンアルキル、または式 $Ar-A-$ の基を表し、ここでArは置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールを表し、そしてAは酸素、硫黄、または式 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CHR'-$ 、 $-CHR'-CH_2-$ 、 $-CH_2-CHR'-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-CH_2-$ 、 $-CH_2-NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CH_2SO-$ 、 $-CH_2SO_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-SO-CH_2-$ 、 $-SO_2CH_2-$ の基、または直接結合を表し、ここでR'は水素を表すか、あるいはRの意味を有し、そしてXは酸素または硫黄を表す、のオキサ（チア）-ジアゾルーオキシフェニルアクリレートを製造する方法において、式(II)

【化3】



の2-ヒドロキシフェニルアクリレートを、式(III)

【化4】



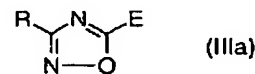
式中、

RおよびXは前述の意味を有し、そしてEは電子誘引性離脱基を表す、のオキサジアゾールまたはチアジアゾールの誘導体と、必要に応じて希釈剤の存在下にかつ必要に応じて反応助剤の存在下に、反応させることを特徴とする方法。

【請求項9】 請求項1～4の化合物を増量剤および／または表面活性剤と混合することを特徴とする、病害虫を防除する組成物を調製する方法。

【請求項10】 式(IIIa)

【化5】



式中、

Rは請求項1に記載した意味を有し、そしてEは離脱基を表す、のオキサジアゾールの誘導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、新規なオキサ（チア）-ジアゾルーオキシフェニルアクリレート、これらの化合物を製造する方法、および病害虫を防除するためのそれらの使用に関する。

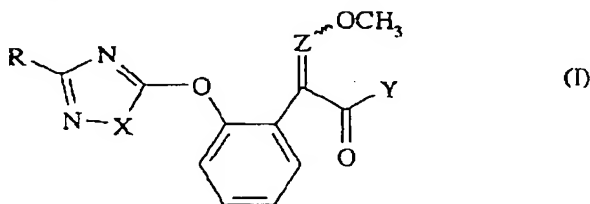
【0002】 ある種の置換3-メトシアクリル酸エステルは殺菌・かび性質を有することは知られている（参照、例えば、欧州特許（EP）第178,826号および欧州特許（EP）第383,117号）。

【0003】 しかしながら、これらの従来知られている化合物は、とくに少量でかつ低い濃度で使用する時、すべての適用領域において完全には満足すべきものではない。

【0004】 新規なオキサ（チア）-ジアゾルーオキシフェニルアクリレートは、一般式(I)

【0005】

【化6】



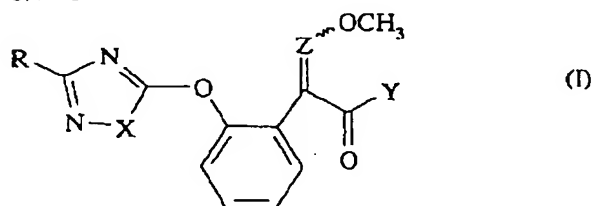
(5)

【0006】式中、YはOCH₃またはNHCH₃を表し、Zは=CH-または=N-を表し、Rはハロゲン、アルキルまたはハロゲノアルキル、または式Ar-A-の基を表し、ここでArは置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールを表し、そしてAは酸素、硫黄、または式-O-C-O-、-C-O-O-、-C-O-、-C-H₂-、-CH₂-CH₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-CHR'-、-CHR'-CH₂-、-CH₂-CHR'-、-S(O)-、-SO₂-、-NH-CH₂-、-CH₂-NH-、-NH-、-N(CH₃)-、-CH₂O-、-CH₂S-、-CH₂SO-、-CH₂SO₂-、-OCH₂-、-SCH₂-、-SO-CH₂-、-SO₂CH₂-の基、または直接結合を表し、ここでR'は水素を表すか、あるいはRの意味を有し、そしてXは酸素または硫黄を表す、を有する。

【0007】適当ならば、式(I)の化合物は、置換基の性質に依存して、異なる組成の幾何学的および/または光学的異性体または異性体混合物として存在することができる。純粋な異性体および異性体混合物の両者は本発明の範囲内に包含される。さらに、一般式(I)

【0008】

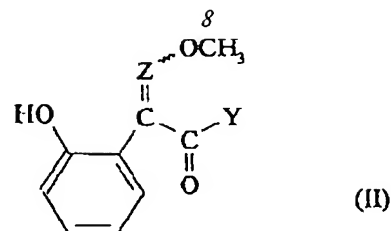
【化7】



【0009】式中、YはOCH₃またはNHCH₃を表し、Zは=CH-または=N-を表し、Rはハロゲン、アルキルまたはハロゲノアルキル、または式Ar-A-の基を表し、ここでArは置換されていてもよいアリールまたはヘテロアリールを表し、そしてAは酸素、硫黄、または式-O-C-O-、-C-O-O-、-C-O-、-C-H₂-、-CH₂-CH₂-、-C≡C-、-CH=CH-、-CHR'-、-CHR'-CH₂-、-CH₂-CHR'-、-S(O)-、-SO₂-、-NH-CH₂-、-CH₂-NH-、-NH-、-N(CH₃)-、-CH₂O-、-CH₂S-、-CH₂SO-、-CH₂SO₂-、-OCH₂-、-SCH₂-、-SO-CH₂-、-SO₂CH₂-の基、または直接結合を表し、ここでR'は水素を表すか、あるいはRの意味を有し、そしてXは酸素または硫黄を表す、の新規なオキサ(チア)ジアゾルーオキシフェニルアクリレートは、式(I)

【0010】

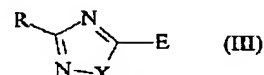
【化8】



【0011】の2-ヒドロキシフェニルアクリレートを、式(III)

【0012】

【化9】



【0013】式中、RおよびXは前述の意味を有し、そしてEは電子誘引性離脱基を表す、のオキサジアゾールまたはチアジアゾールの誘導体と、必要に応じて希釈剤の存在下にかつ必要に応じて反応助剤の存在下に、反応させることによって、得ることができることが発見された。

【0014】最後に、一般式(I)の新規なオキサ(チア)ジアゾルーオキシフェニルアクリレートは、病虫害に対してすぐれた活性を有することが発見された。驚くべきことには、本発明による一般式(I)のオキサ(チア)ジアゾルーオキシフェニルアクリレートは、技術水準から知られている置換3-メトキシアクリル酸エステルよりも、植物損傷性微生物に対してかなりすぐれた活性を示す。本発明によるオキサ(チア)ジアゾルーオキシフェニルアクリレートは、一般に、式(I)により定義される。一般式(I)の好ましい化合物は、各記号が次の意味を有するものである：YはOCH₃またはNHCH₃を表し、Zは=CH-または=N-を表し、Rはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、C₁-C₄-アルキルまたは1~5個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子をもつC₁-C₂-ハロゲノアルキルを表すか、あるいは式Ar-A-の基を表し、ここでArは同一であるか、あるいは異なるように1または2回以上置換されていてもよい6~10個の炭素原子を有するアリールを表すか、あるいは同一であるか、あるいは異なるように1または2回以上置換されていてもよく、および/またはベンゾ融合されていてもよい2~9個の炭素原子および1~5個の同一であるか、あるいは異なる異種原子を有するヘテロアリールを表し、ここで適当な置換基は各場合においては次の通りである：ハロゲン、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、アミノ、ホルミル、カルバモイル、チオカルバモイル、各場合において1~6個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニルまたはアルキルスルホニル、各場合において2~6個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のアルケニルまたはアルケニルオキシ、各場合において1~6個の炭素原子および1~13

(6)

9

個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル、各場合において2～6個の炭素原子および1～13個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルケニルまたはハロゲノアルケニルオキシ、各場合において個々のアルキル部分の中に1～6個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のN-アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニルオキシ、ヒドロキシイミノアルキルまたはアルコキシイミノアルキル、各場合において1～6個の炭素原子を有する各場合において二重に結合したアルキレンまたはジオキシアルキレン（これらの基は各場合においてハロゲンおよび/または1～4個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルおよび/または1～4個の炭素原子および1～9個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルにより同一であるか、あるいは異なるように1または2回以上置換されていてもよい）、3～7個の炭素原子を有するシクロアルキル、2～6個の炭素原子および1～3個の同一であるか、あるいは異なる異種原子-とくに窒素、酸素および/または硫黄-を有する3～7員の複素環、ならびにフェニル、フェノキシ、ベンジル、ベンジルオキシ、フェニルエチルまたはフェニルエチルオキシ（これらの基はフェニル部分においてハロゲンおよび/または1～4個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルおよび/または1～4個の炭素原子および1～9個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルおよび/または1～4個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルコキシにより同一であるか、あるいは異なるように1または2回以上置換されていてもよい）、そしてAは酸素、硫黄、または式 $-OCO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CHR'-$ 、 $-CHR'-CH_2-$ 、 $-CH_2CHR'-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-CH_2-$ 、 $-CH_2NH-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2S-$ 、 $-CH_2SO-$ 、 $-CH_2SO_2-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-SO-CH_2-$ 、 $-SO_2CH_2-$ の基、または直接結合を表し、ここでR'は水素を表すか、あるいはRの意味を有し、そしてXは酸素または硫黄を表す。

【0015】とくに一般式(I)の好ましい化合物は、

10

各記号が次の意味を有するものである：Yは OCH_3 または $NHCH_3$ を表し、Zは $=CH-$ または $=N-$ を表し、Rはフッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、n-またはi-プロピル、n-、i-、s-またはt-ブチルを表すか、あるいは1～5個の同一であるか、あるいは異なるFおよびCl原子をもつ C_1-C_2 -ハロゲノアルキルを表すか、あるいは式 $Ar-A-$ の基を表し、ここでArは同一であるか、あるいは異なるように1～5回置換されていてもよい6～10個の炭素原子を有するアリールを表すか、あるいは同一であるか、あるいは異なるように1～5回置換されていてもよく、および/またはベンゾ融合されていてもよい2～9個の炭素原子および1～3個の同一であるか、あるいは異なる異種原子-とくに窒素、酸素および/または硫黄-を有するヘテロアリールを表し、ここで適当な置換基は各場合においては次の通りである：ハロゲン、シアノ、ニトロ、ヒドロキシル、アミノ、ホルミル、カルバモイル、チオカルバモイル、各場合において1～4個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキル、アルコキシ、アルキルチオ、アルキルスルフィニルまたはアルキルスルホニル、各場合において2～4個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のアルケニルまたはアルケニルオキシ、各場合において1～4個の炭素原子および1～9個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキル、ハロゲノアルコキシ、ハロゲノアルキルチオ、ハロゲノアルキルスルフィニルまたはハロゲノアルキルスルホニル、各場合において2～6個の炭素原子および1～9個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルケニルまたはハロゲノアルケニルオキシ、各場合において個々のアルキル部分の中に1～4個の炭素原子を有する各場合において直鎖状もしくは分枝鎖状のN-アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アルキルカルボニル、アルキルカルボニルオキシ、アルコキシカルボニル、アルキルスルホニルオキシ、ヒドロキシイミノアルキルまたはアルコキシイミノアルキル、各場合において1～4個の炭素原子を有する各場合において二重に結合したアルキレンまたはジオキシアルキレン（これらの基は各場合においてハロゲンおよび/または1～3個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルおよび/または1～3個の炭素原子および1～7個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルにより同一であるか、あるいは異なるように1または2回以上置換されていてもよい）、3～6個の炭素原子を有するシクロアルキル、4～6個の炭素原子および1または2個の同一であるか、あるいは異なる異種原子-とくに窒素、酸素および/または硫黄-を有する5～7員の複素環、ならびにフェニル、フェノキシ、ベ

50

(7)

11

ンジル、ベンジルオキシ、フェニルエチルまたはフェニルエチルオキシ（これらの基はフェニル部分においてハロゲンおよび／または1～3個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルキルおよび／または1～3個の炭素原子および1～7個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルキルおよび／または1～3個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のアルコキシおよび／または1～3個の炭素原子および1～7個の同一であるか、あるいは異なるハロゲン原子を有する直鎖状もしくは分枝鎖状のハロゲノアルコキシにより同一であるか、あるいは異なるように1～3回置換されていてもよい）、そしてAは酸素、硫黄、または式-S(O)-、-SO₂-、-NH-、-N(CH₃)-、-CH₂O-、-CH₂S-、-OCH₂-、-SCH₂-の基、または直接結合を表し、そしてXは酸素または硫黄を表す。

【0016】非常にとくに一般式(I)の好ましい化合物は、各記号が次の意味を有するものである：Rは塩素、臭素、メチル、エチル、CF₃、CH₂F、CHF₂、C₂H₅I₃、CH₂Cl、CHCl₂、CFCl₂、C₂F₂Clを表すか、あるいは式Ar-A-の基を表し、ここでArは各場合において同一であるか、あるいは異なるように1～3回置換されていてもよいフェニルまたはまたはナフチルを表すか、あるいはフラニル、チエニル、ピロリル、オキサゾリル、チアゾリル、イソキサゾリル、ピラゾル、イソチアゾリル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサジアゾリル、チアジアゾリル、トリアゾリル、ピリジル、ピリダジニル、ピリミジニル、ピラジニルまたはトリアジニル（これらの基は各場合において同一であるか、あるいは異なるように1～3回置換されていてもよい）を表し、ここで適当な置換基は各場合においては次の通りである：フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシル、シアノ、ニトロ、アミノ、ホルミル、カルバモイル、チオカルバモイル、メチル、エチル、n-またはi-プロピル、n-、i-、s-またはt-ブチル、メトキシ、エトキシ、n-またはi-プロポキシ、n-、i-、s-またはt-ブトキシ、メチルチオ、エチルチオ、メチルスルフィニル、メチルスルホニル、アリル、ブテニル、アリルオキシ、ブテニルオキシ、トリフルオロメチル、トリフルオロメトキシ、トリフルオロメチルチオ、トリフルオロメチルスルフィニル、トリフルオロメチルスルホニル、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、アセチル、アセトキシ、メチルスルホニルオキシ、エチ

12

ルスルホニルオキシ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ヒドロキシイミノメチル、ヒドロキシイミノエチル、メトキシイミノメチル、メトキシイミノエチル、エトキシイミノメチル、エトキシイミノエチル、プロパン-1、3-ジイル、ブタン-1、4-ジイル、ジオキシメチレン、ジオキシアチレン、ジオキシプロピレン、ジフルオロジオキシメチレン、テトラフルオロジオキシアチレン、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ピロリジニル、1-ピペリジニル、1-パーヒドロアゼピニル、4-モルホリニル、あるいはフェニル、フェノキシ、ベンジルまたはベンジルオキシ（前記フェニル、フェノキシ、ベンジルまたはベンジルオキシは各場合においてフッ素、塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、トリフルオロメチルおよび／またはトリフルオロメトキシ1～3回同一であるか、あるいは異なるように置換されていてもよい）、そしてAは酸素、硫黄、または式-S(O)-、-SO₂-、-NH-、-N(CH₃)-、-CH₂O-、-CH₂S-、-OCH₂-、-SCH₂-の基、または直接結合を表し、そしてXは酸素または硫黄を表す。

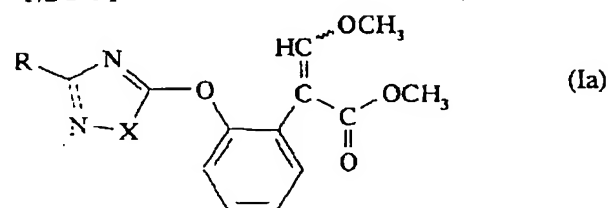
【0017】Xが硫黄を表す式(I)の化合物は重要である。

【0018】Zが=CH-を表し、そしてYが-OCH₃を表すか、あるいはZが=N-を表し、そしてYがOCH₃またはNHCH₃を表す化合物は、また、とくに重要である。

【0019】製造実施例において述べた化合物に加えて、下記の式(Ia)

【0020】

【化10】



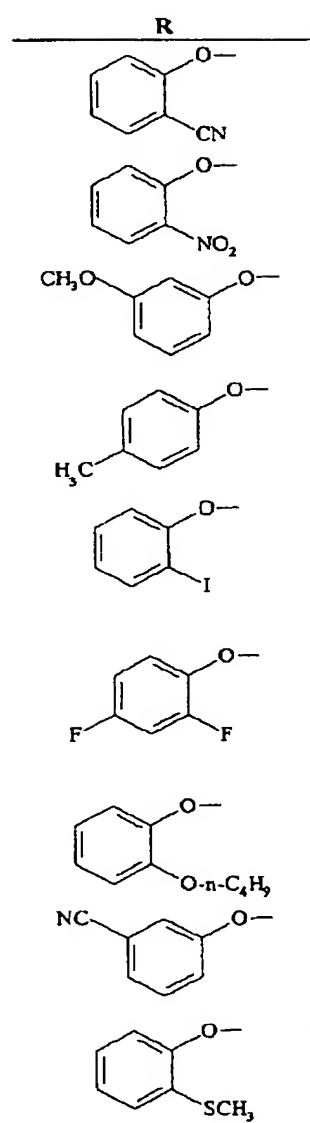
【0021】式中、Xは硫黄を表し、そしてRは表1に記載する意味を有する、の3-メトキシ-2-フェニル-アクリル酸エステル、ならびに式中Xが酸素を表しそしてRが表1に記載する意味を有する式(Ia)の化合物を述べることができる。

【0022】

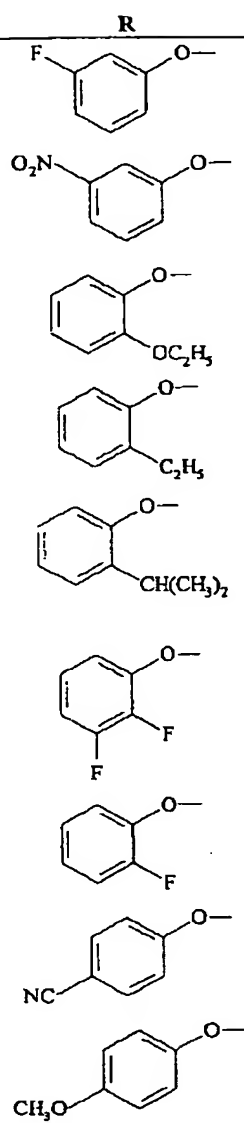
【表1】

(8)

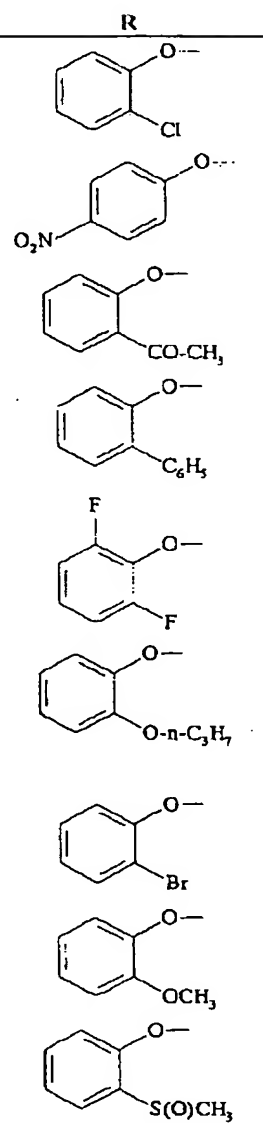
表 1



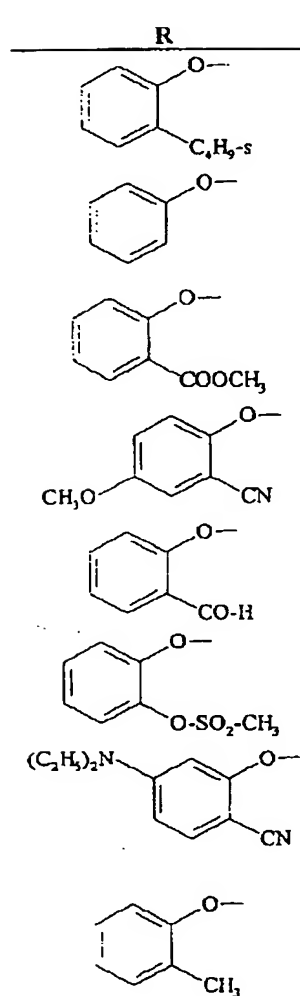
[0023]



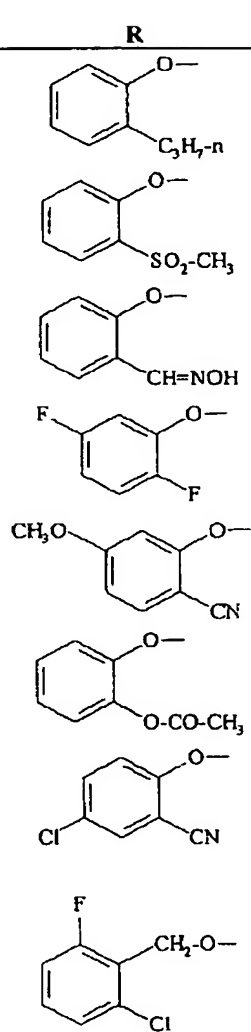
【表 2】



(9)

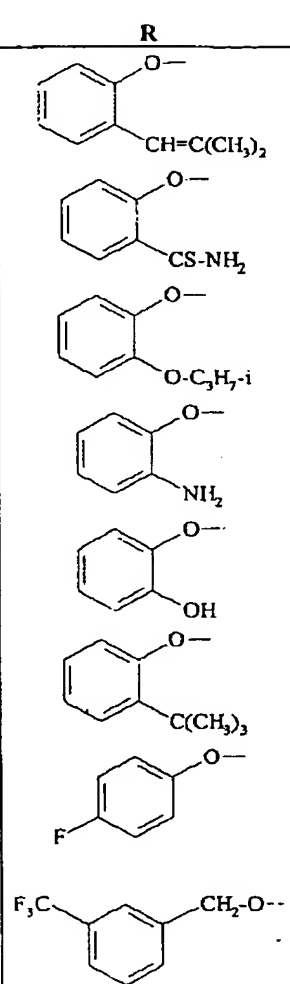
15
表1 (続き)

【0024】



【表3】

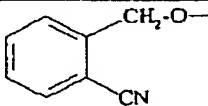
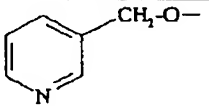
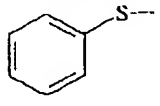
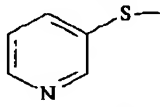
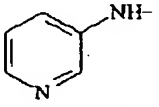
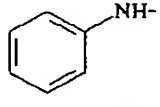
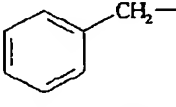
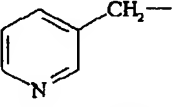
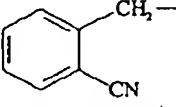
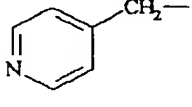
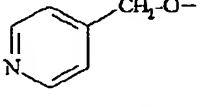
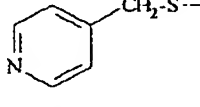
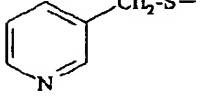
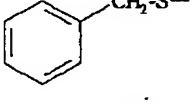
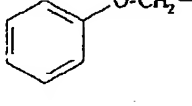
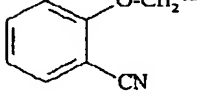
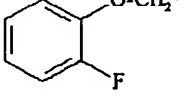
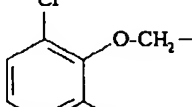
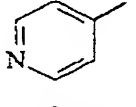
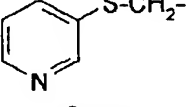
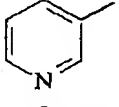
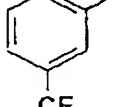
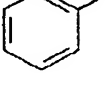
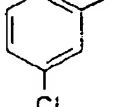
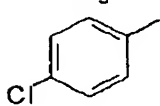
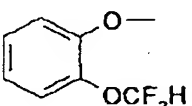

16



(10)

17
表1 (続き)

18

R	R	R
		
		
		
		
		
		
		
		
		

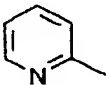
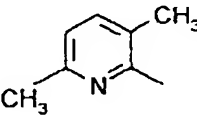
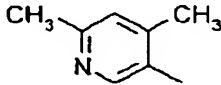
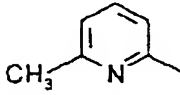
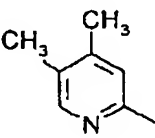
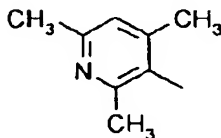
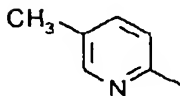
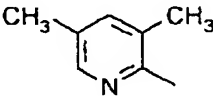
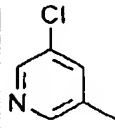
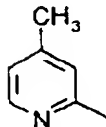
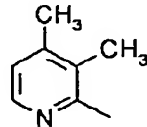
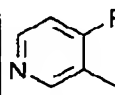
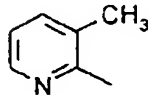
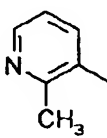
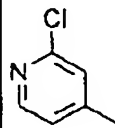
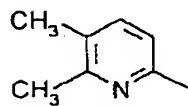
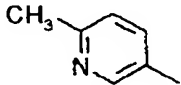
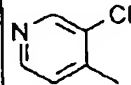
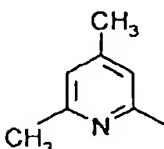
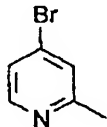
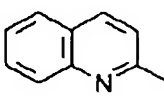
【0025】

【表4】

(11)

19
表1 (続き)

20

R	R	R
		
		
		
		
		
		
		

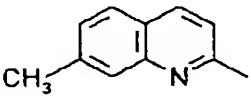
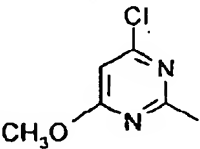
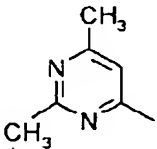
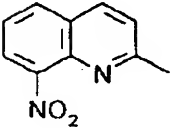
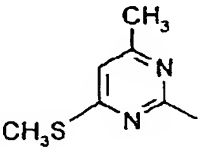
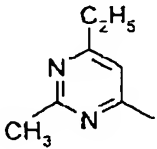
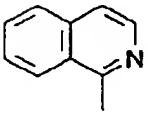
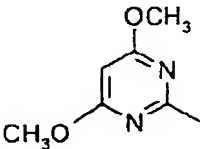
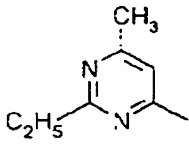
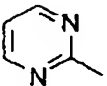
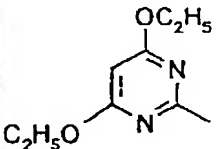
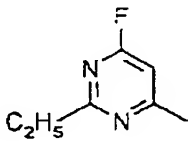
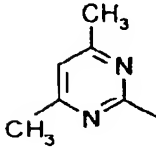

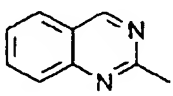
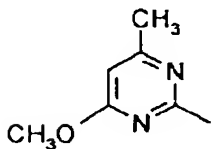
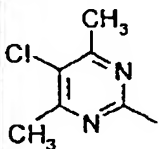
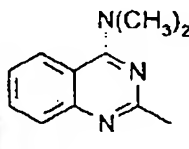
【0026】

【表5】

(12)

21
表1 (続き)

22

R	R	R
		
		
		
		
		
		

【0027】

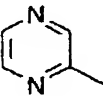
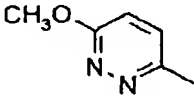
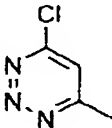
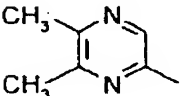
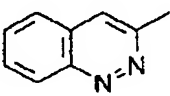
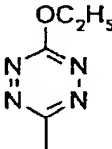
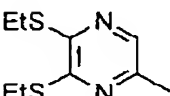
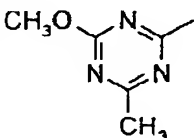
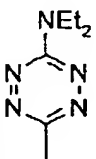
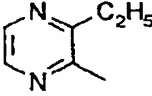
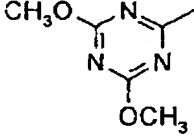
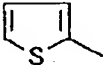
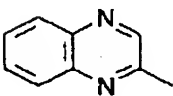
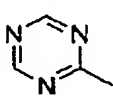

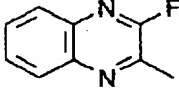
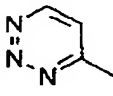
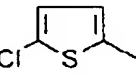
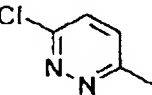
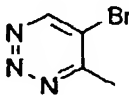
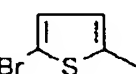
【表6】

(13)

23

表1 (続き)

24

R	I	R
		
		
		
		
		
		
		

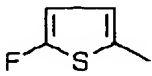
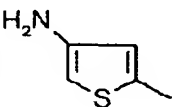
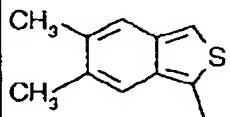
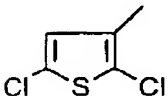
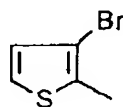
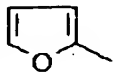
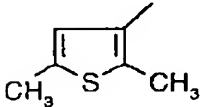
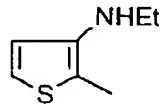
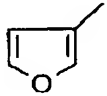
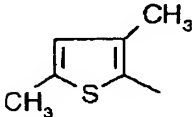
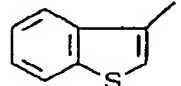
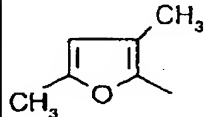
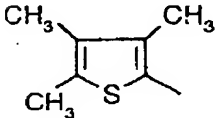
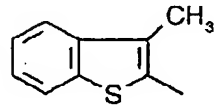
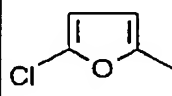
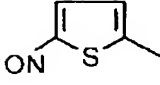
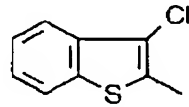
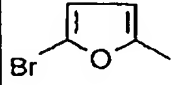
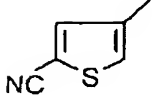
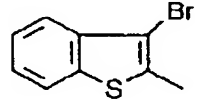
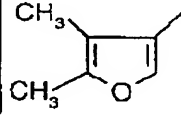
【0028】

【表7】

(14)

25
表1 (続き)

26

R	R	R
		
		
		
		
		
		
		

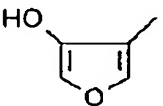
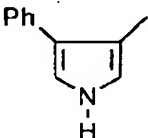
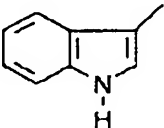
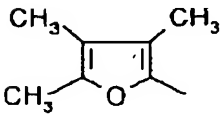
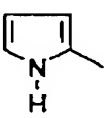
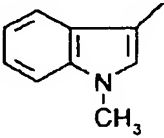
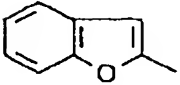
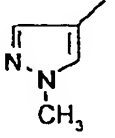
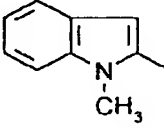
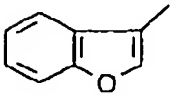
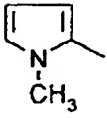
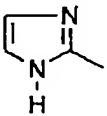
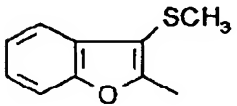
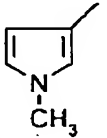
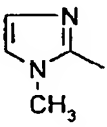
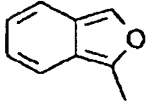
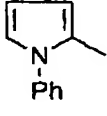
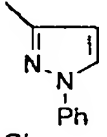
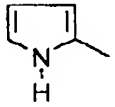
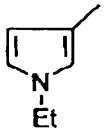
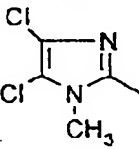
【0029】

【表8】

(15)

 27
 表1 (続き)

28

R	R	R
		
		
		
		
		
		
		

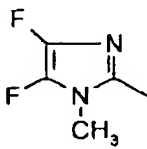
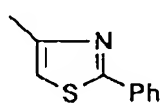
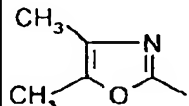
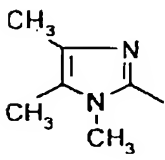
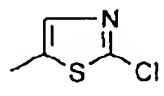
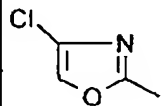
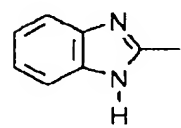
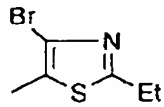
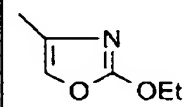
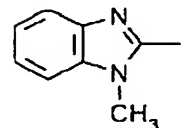
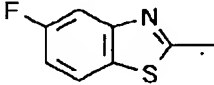
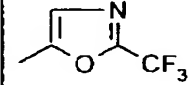
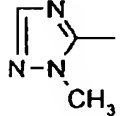
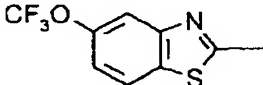
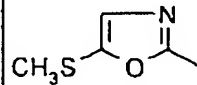
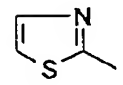
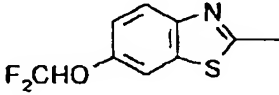
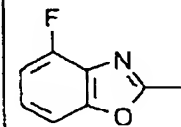
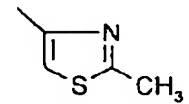
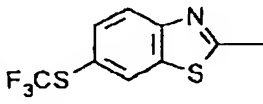
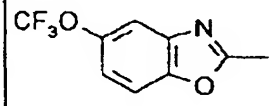
【0030】

【表9】

(16)

29
表1 (続き)

30

R	R	R
		
		
		
		
		
		
		

【0031】

【表10】

(17)

31
表1 (続き)

32

R	R	R

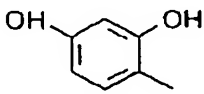
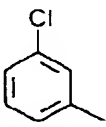
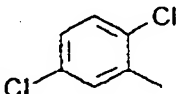
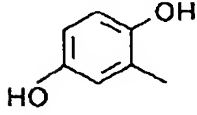
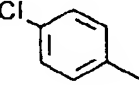
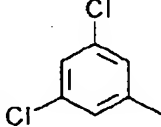
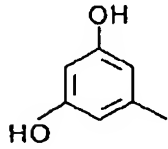
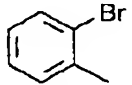
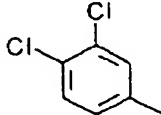
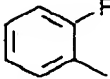
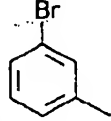
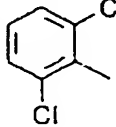
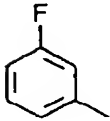
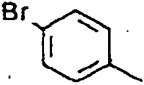
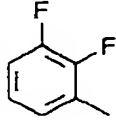
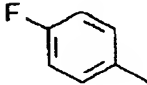
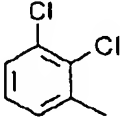
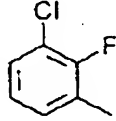
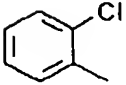
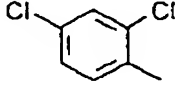
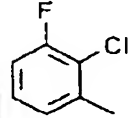
【0032】

【表11】

(18)

33
表1 (続き)

34

R	R	R
		
		
		
		
		
		
		

【0033】

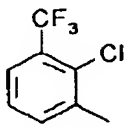
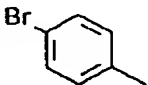
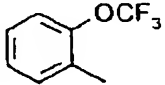
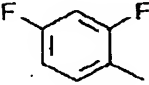
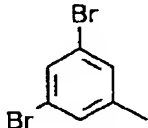
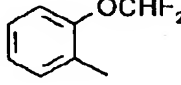
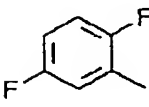
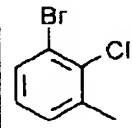
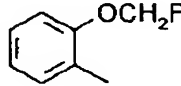
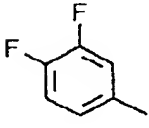
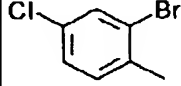
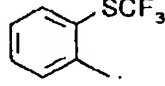
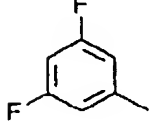
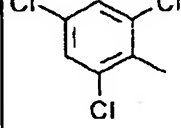
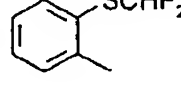
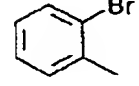
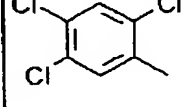
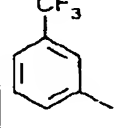
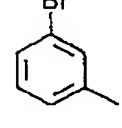
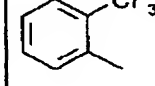
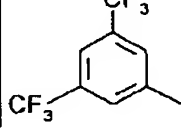
【表12】

(19)

35

表1 (続き)

36

R	R	R
		
		
		
		
		
		
		

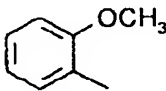
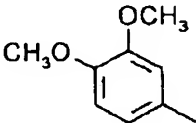
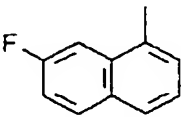
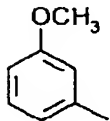
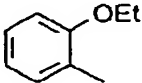
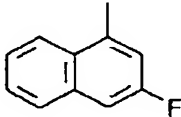
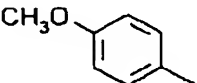
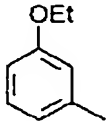
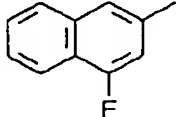
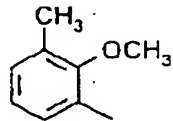
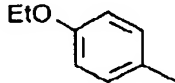
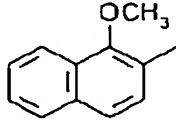
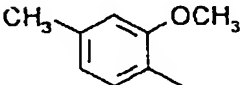
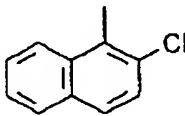

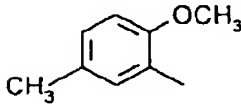
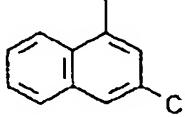
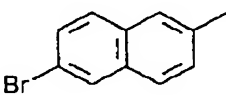
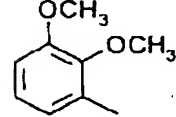
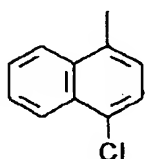
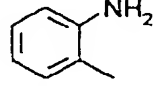
【0034】

【表13】

(20)

37
表1 (続き)

38

R	R	R
		
		
		
		
		
		
		

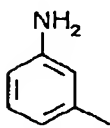
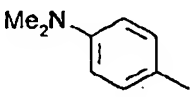
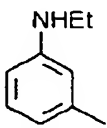
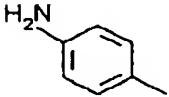
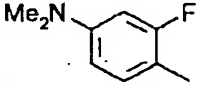
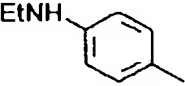
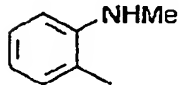
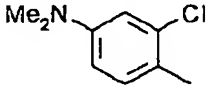
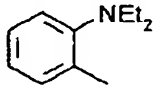
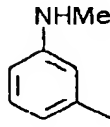
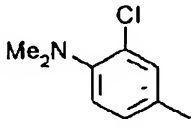
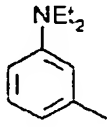
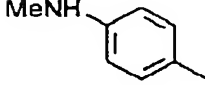
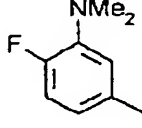
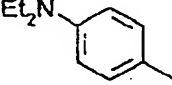
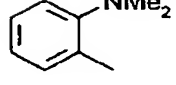
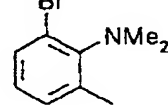
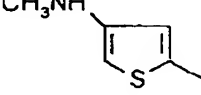
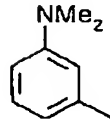
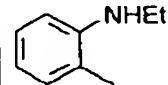
【0035】

【表14】

(21)

 39
 表1 (続き)

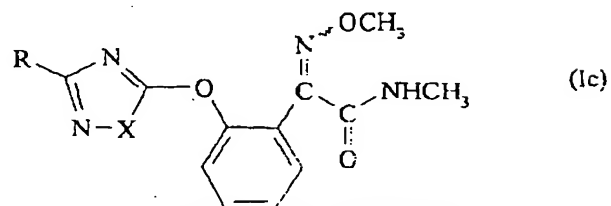
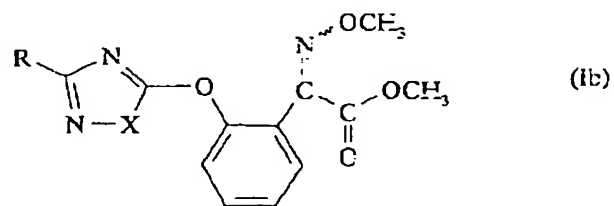
40

R	R	R
		
		
		
		
		
		
		

【0036】さらに、式 (I b) および式 (I c)

【0037】

【化11】



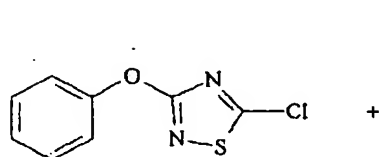
【0038】化合物 (式中Xは硫黄を表し、そしてRは
 50 表1に記載する意味を有する)、ならびに式中Xが酸素

(22)

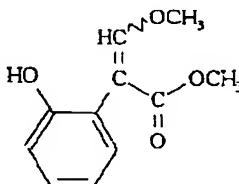
41

を表しそしてRが表1に記載する意味を有する式(I b)および式(I c)の化合物を述べることのできる。

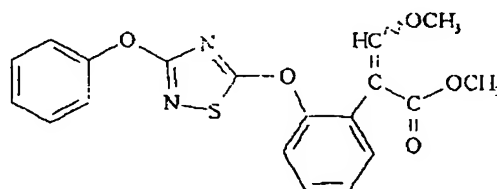
【0039】例えば、メチル2-(2-ヒドロキシフェニル)-3-メトキシ-アクリレートおよび5-クロロ-3-フェノキシ-1,2,4-チアジアゾールを出発*



+



HCl/塩基



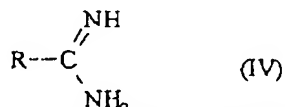
【0041】本発明による方法の実施のための出発物質として要求される2-ヒドロキシフェニルアクリレートは、式(II)により定義される。式(II)の2-ヒドロキシフェニルアクリレートは既知である(参照、例えば、欧州特許(E P)第242,081号、欧州特許(E P)第468,684号および欧州特許(E P)第477,631号)。

【0042】本発明による方法の実施のための出発物質としてまた要求されるジアゾール誘導体は、式(III)により定義される。この式(III)において、好ましくはRは、この置換基について好ましいとして、本発明による式(I)の組成物の説明に関して、既に述べた基を表す。Eは電子誘引性離脱基を表し、好ましくはハロゲン、とくに塩素、臭素またはヨウ素を表すか、あるいは各場合において置換されていてもよいアルキルスルホニルオキシ、アルコキシスルホニルオキシまたはアリールスルホニルオキシ、とくに、メタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ、メトキシスルホニルオキシ、エチルスルホニルオキシまたはp-トルエンスルホニルオキシを表す。

【0043】式(III)のチアジアゾール誘導体は既知であるか、あるいは慣用方法により調製することができ[参照、例えば、ドイツ国特許(DE)第2242187号;ドイツ国特許(DE)第1132379号], 例えば、式(IV)

【0044】

【化13】



【0045】式中、Rは前述の意味を有する、のアミジ

42

*物質として使用すると、本発明による方法の反応の過程は次の反応式により例示することができる:

【0040】

【化12】

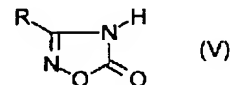
20 ン誘導体またはそれらの酸付加塩をトリクロロメタンスルホニルクロライドと、必要に応じて希釈剤、例えば、ジクロロメタンの存在下に、かつ必要に応じて反応助剤、例えば、水酸化ナトリウムの存在下に、-20℃~+60の温度において反応させる場合、得ることができる。

【0046】式(V)のアミジン誘導体は、一般に有機化学の既知の化合物であるか、あるいは既知の方法に類似する方法において得ることができる(参照、例えば、欧州特許(E P)第325,336号)。

30 【0047】式(III)のオキサジアゾール誘導体は新規である。それらは、式(V)

【0048】

【化14】



【0049】のオキサジアゾールを、塩素化剤、例えば、POCl₃と、必要に応じて適当な溶媒の存在下にかつ必要に応じて適当な塩基の存在下に、反応させることによって得られる。

【0050】式(V)の化合物をピリジル中でPOCl₃と反応させることはとくに有利である。

【0051】式(V)のオキサジアゾロン誘導体は、既知の方法に類似する方法において得ることができる(参照、例えば、Chem. Ber. 98, p. 152および153; Chem. Ber. 22, p. 24)。

【0052】本発明による方法を実施するとき、不活性有機溶媒は適当である。これらの溶媒とくに次のものを包含する: 脂肪族、脂環族または芳香族の、ハロゲン化されていてよい炭化水素、例えば、ベンジン、ベンゼ

50

(23)

43

ン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルムまたは四塩化炭素；エーテル、例えば、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランまたはエチレングリコールジメチルエーテルまたはエチレングリコールジエチルエーテル；ニトリル、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、またはベンゾニトリル；アミド、例えば、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルピロリドンまたはヘキサメチルリン酸トリアミド、またはスルホキシド、例えば、ジメチルスルホキシド。

【0053】本発明による方法は、また、必要に応じて2相系、例えば、水／トルエンまたは水／ジクロロメタン中で、必要に応じて適当な転相触媒の存在下に実施することができる。述べることでこのような触媒の例は、次の通りである：ヨウ化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化トリブチルメチルホスホニウム、塩化トリメチル-C₁₃/C₁₅-アルキルアンモニウム、硫酸ジベンジルジメチルアンモニウムメチル、塩化ジメチル-C₁₂/C₁₄-アルキルベンジルアンモニウム、臭化ジメチル-C₁₂/C₁₄-アルキルベンジルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化メチルトリオクチルアンモニウム、塩化トリメチルベンジルアンモニウム、15-クラウン-8、18-クラウン-6またはトリス-〔2(2-メトキシエトキシ)-エチル]-アミン。

【0054】本発明による方法は、好ましくは適当な反応助剤の存在下に実施する。すべての慣用の無機または有機の塩基は、このような補助剤として使用するために適当である。それらは、例えば、次のものを包含する：アルカリ土類金属またはアルカリ金属の水素化物、水酸化物、アミド、アルコラート、酢酸塩、炭酸塩または水素炭酸塩、例えば、水素化ナトリウム、ナトリウムアミド、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムt-ブチラート、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウムまたは炭酸アンモニウム、ならびに第3アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ピリジン、N-メチルピペリジン、N、N-ジメチルアミノピリジン、ジアザビスクロオクタン (DABCO)、ジアザビスクロノネン (DBN) またはジアザビスクロウンデセン (DBU)。

【0055】本発明による方法を実施するとき、反応温度は比較的広い範囲にわたって変化することができる。一般に、-30℃～+120℃、好ましくは-20℃～

44

+60℃の温度を使用する。

【0056】本発明による方法は、通常、大気圧下に実施される。しかしながら、また、高圧下に、あるいは減圧下に実施することができる。

【0057】本発明による方法を実施するために、式(I I)の2-ヒドロキシフェニルアクリレート of 1モル当たり1.0～10.0モル、好ましくは1.0～5.0モルの式(I I I)のジアゾール誘導体、および必要に応じて1.0～5.0モル、好ましくは1.0～2.5モルの反応助剤を一般に使用する。反応の実施、反応生成物の処理および単離は既知に従い実施する（これに関して、製造実施例を同様に参照のこと）。

【0058】式(I)の最終生成物は、普通の方法、例えば、カラムクロマトグラフィーまたは再結晶化により精製される。

【0059】特性決定は融点を使用するか、あるいは結晶化しない化合物の場合において、屈折率またはプロトン核磁気共鳴吸収 (¹H NMR) を使用して実施される。

【0060】本発明による活性化合物は、強い殺微生物作用を有し、そして望ましくない有害な微生物の防除に実際に使用できる。活性物質は植物保護剤として、とくに殺菌・かび剤としての使用に適する。

【0061】植物保護において、殺菌・殺カビ剤はプラズモジオフォロミセテス (Plasmodiophoromycetes)、卵菌類 (Oomycetes)、キトリジオミセテス (Chytridiomycetes)、接合菌類 (Zygomycetes)、嚢子菌類 (Ascomycetes)、担子菌類 (Basidiomycetes)、および不完全菌類 (Deuteromycetes) を防除する際に用いられる。

【0062】前述の属名に入る菌・カビ性の病気を引き起こす病原体の例として、次のものを述べることができる：ピチウム (Pythium) 種、例えば、ピチウム・ウルチマム (Pythium ultimum)；フィトフトラ (Phytophthora) 種、例えば、フィトフトラ・インフェスタンス (Phytophthora infestans)；シュードペロノスポラ (Pseudoperonospora) 種、例えば、シュードペロノスポラ・フムリ (Pseudoperonospora humuli) またはシュードペロノスポラ・クベンス (Pseudoperonospora cubensis)；プラスモパラ (Plasmodiophora) 種、例えば、プラスモパラ・ヴィチコラ (Plasmodiophora viticola)；ペロノスポラ (Peronospora) 種、例えば、ペロノスポラ・ピシ (Peronospora pisi) またはP・ブラシカ (P. brassicae)；エリシフェ (Erysiphe) 種、例えば、エリシフェ・グラミニス (Erysiphe graminis)；ス

(24)

45

フェロテカ (*Sphaerotheca*) 種、例えば、スフェロテカ・フリギネア (*Sphaerotheca fuliginea*) ; ポドスフェラ (*Podosphaera*) 種、例えば、ポドスフェラ・ロイコトリチャ (*Podosphaera leucotricha*) ; ヴェンチュリア (*Venturia*) 種、例えば、ヴェンチュリア・インエクアリス (*Venturia inaequalis*) ; ピレノフォラ (*Pyrenophora*) 種、例えば、ピレノフォラ・テレス (*Pyrenophora teres*) または *P. グラミネ* (*P. graminea*) ; (コニディア (*Conidia*) 型: ドレチュスレラ (*Drechslera*)、*sys*: ヘルミントスポリウム (*Helminthosporium*)) ; コクリオボルス (*Cochliobolus*) 種、例えば、コクリオボルス・サチプス (*Cochliobolus sativus*) (コニディア (*Conidia*) 型: ドレチュスレラ (*Drechslera*)、*syn*: ヘルミントスポリウム (*Helminthosporium*)) ; ウロミセス (*Uromyces*) 種、ウロミセス・アペンディク
 ラツス (*Uromyces appendiculatus*) ; プクシニア (*Puccinia*) 種、例えば、プクシニア・レコンディタ (*Puccinia recondita*) ; チレチア (*Tilletia*) 種、例えば、チレチア・カリエス (*Tilletia caries*) ; ウスチラゴ (*Ustilago*) 種、例えば、ウスチラゴ・ヌダ (*Ustilago nuda*) または ウスチラゴ・アヴェナエ (*Ustilago avenae*) ; ペリクラリア (*Pellicularia*) 種、例えば、ペリクラリア・ササキイ (*Pellicularia sasakii*) ; ピリクラリア (*Pyricularia*) 種、例えば、ピリクラリア・オリザエ (*Pyricularia oryzae*) ; フサリウム (*Fusarium*) 種、例えば、フサリウム・クルモルム (*Fusarium culmorum*) ; ハイイロカビ (*Botrytis*) 種、例えば、ボツリティス・シネレア (*Botrytis cinerea*) ; セプトリア (*Septoria*) 種、例えば、セプトリア・ノドルム (*Septoria nodorum*) ; レプトスフェリア (*Leptosphaeria*) 種、例えば、レプトスフェリア・ノドルム (*Leptosphaeria nodorum*) ; セルコスボラ (*Cercospora*) 種、例えば、セルコスボラ・カネッセンズ (*Cercospora canescens*) ; アルテルナリア (*Alternaria*) 種、例えば、アルテルナリア・ブラシカ (*Alternaria brassicae*) ; およ
 びシュードセルコスボレラ (*Pseudocercospora*) 種、例えば、シュードセルコスボレラ・ヘルボトリコイデス (*Pseudocercospora*

46

rella herpotrichoides) 。

【0063】植物の病気の防除に必要な濃度で、活性化化合物の植物による良好な許容性があるために、植物の地上部分、栄養繁殖の根茎および種子、および土壌の処理が可能である。

【0064】これに関して、本発明による活性化化合物は、穀類の病気の防除に、例えば、オオムギの穀類の真のうどんこ病を引き起こす病原因子 (*Erysiphe graminis*) またはコムギの葉の斑点を引き起こす病原因子 (*Septoria nodorum*) に対して、あるいは果実および栽培植物の病気の抑制に、例えば、真のブドウのつるのうどんこ病 (*Plasmopara viticola*) に対してまたはリンゴの腐敗病を引き起こす病原因子 (*Veturiainaequalis*) に対して、またはトマトにおけるフィトフトラ (*Phytophthora*) の病気の病原因子に対して、とくに有効に使用することができる。これに加えて、本発明による活性化化合物はすぐれた *in vitro* の活性を有する。

【0065】活性化化合物は、それらの特定の物理学的および/または化学的性質に依存して、普通の配合物、例えば、溶液、乳剤、懸濁剤、粉末剤、泡剤、ペースト剤、顆粒、エアゾール、活性化化合物を含浸させた天然および合成ポリマー質中および種子のための被覆組成物中、さらに燃焼装置、例えば、薫蒸カートリッジ、カン、コイルなどを使用する配合物中、およびULVミストおよび加温ミスト配合物中の非常に微細なカプセルに転化することができる。

【0066】これらの配合物は、既知の方法において、例えば、活性化化合物を増量剤、すなわち、液体溶媒および/または固体の担体と必要に応じて表面活性剤、すなわち、乳化剤および/または分散剤および/または発泡剤と混合して製造される。増量剤として水を用いる場合、例えば、有機溶媒を補助溶媒として用いることもできる。液状溶媒として、主に、芳香族炭化水素、例えば、キシレン、トルエンまたはアルキルナフタレン、塩素化された芳香族または塩素化された脂肪族炭化水素例えば、クロロベンゼン、クロロエチレンまたは塩化メチレン、脂肪族炭化水素、例えば、シクロヘキサン、またはパラフィン、例えば、鉱油留分、鉱油および植物油、アルコール、例えば、ブタノールまたはクリコールならびにそのエーテルおよびエステル、ケトン例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンまたはシクロヘキサノン、強い極性の溶媒例えば、ジメチルホルムアミドおよびジメチルスルホキシドならびに水が適している。固体の担体として、粉碎した天然鉱物、例えば、カオリン、粘土、タルク、チヨーク、石英、アタパルジヤイト、モントモリロナイトまたはケイ藻土および粉碎した合成鉱物、例えば、高度に分散性ケイ酸、アルミナおよびシリケートが適しており、粒剤に対する

(25)

47

固体の担体として、粉碎しかつ分別した天然岩、例えば、方解石、大理石、軽石、海泡石および白雲石、ならびに無機および有機の粉末の合成粒体、有機物質の粒体、例えば、おがくず、ヤシ殻、トウモロコシ穂軸およびタバコ茎が適している；乳化剤および／または発泡剤として、非イオン性および陰イオン性乳化剤、例えば、ポリオキシエチレン-脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪族アルコールエーテル、例えば、アルキルアリアルポリグリコールエーテル、アルキルスルホネート、アルキルスルフェート、アリアルスルホネートならびにアルブミン加水分解生成物が適している；分散剤として、例えば、リグニンスルファイト廃液およびメチルセルロースが適している。

【0067】接着剤、例えば、カルボキシメチルセルロースならびに粉状、粒状またはラテックス状の天然および合成重合体、例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコールおよびポリビニルアセテートならびに天然リン脂質、例えば、セファリンおよびレシチン、および合成リン脂質を組成物に用いることができる。添加物は鉱油および植物油であることができる。

【0068】着色剤、例えば、無機顔料、例えば、酸化鉄、酸化チタンおよびブルシアンブルー、ならびに有機染料、例えば、アリザリン染料および金属フタロシアニン染料、および微量栄養素、例えば、鉄、マンガン、ホウ素、銅、コバルト、モリブデンおよび亜鉛の塩を使用できる。

【0069】調製物は、一般に、0.1～95重量%、好ましくは0.5～90重量%の活性化化合物を含有する。

【0070】本発明による活性化化合物は、他の活性化化合物、例えば、殺菌・かび剤、殺昆虫剤、殺ダニ剤および除草剤との混合物として、ならびに肥料および成長調整剤と混合して配合物中に存在することができる。

【0071】活性化化合物は、そのままであるいはそれらの配合物の形態であるいはそれらから調製した使用形態、例えば、すぐに使用できる溶液、懸濁液、湿潤性粉末、ペースト、可溶性粉末、ダストおよび顆粒の形態で使用することができる。それらは普通の方法で、水やり、噴霧、アトマイジング、散布、ダスティング、発泡、ハケ塗りなどで使用される。さらに、活性化化合物を超小体積の方法で適用するか、あるいは活性化化合物の配合物または活性化化合物それ自体を土の中に注入することができる。植物の種子を、また、処理することができる。

【0072】植物の部分の処理において、使用形態の活性化化合物の濃度は、実質的な範囲内で変化することができる。それらは、一般に、1～0.0001重量%、好

48

ましくは0.5～0.001重量%である。

【0073】種子の処理において、0.001～50g/kg種子、好ましくは0.01～10g/kg種子の活性化化合物の量は一般に要求される。

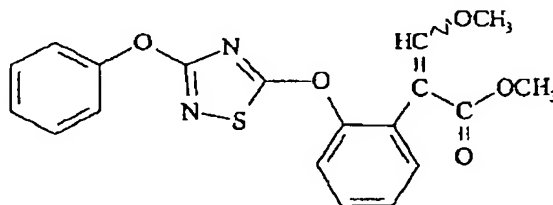
【0074】土の処理において、0.00001～0.1重量%、好ましくは0.0001～0.02重量%の活性化化合物の濃度は作用の場所において要求される。

【0075】製造実施例

実施例1:

【0076】

【化15】



【0077】0.25g (0.009モル)の水素化ナトリウム (パラフィン油中の80%)を、50mlの無水ジメチルホルムアミド中の1.6g (0.008モル)の3-フェノキシ-5-クロロ-1,2,4-チアジアゾールおよび1.6g (0.008モル)のメチル2-ヒドロキシフェニル-3-メトキシアクリレート (参照、例えば、欧州特許 (EP) 第242,081号)の混合物に、-20℃において添加し、そして反応混合物を引き続いて室温にゆっくり上昇させる。仕上げのために、氷で冷却しながら15mlの炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液を添加し、そしてこの混合物を各場合において20mlのエーテルで3回抽出し、その後水性相を塩酸で酸性化し、各場合において20mlの酢酸エチルで3回抽出する。一緒にした有機相を乾燥し、真空濃縮し、そしてシリカゲルのクロマトグラフィーにかける (溶離剤: ジクロロメタン/酢酸エチル100:1)。

【0078】1.8g (理論値の62%)のメチル2-[2-(3-フェノキシ-1,2,4-チアジアゾール-5-イルオキシ)-フェニル]-3-メトキシアクリレートが油として得られる。

【0079】¹H NMR (CDCl₃/テトラメチルシラン): δ=3.67 (s, 3H); 3.80 (s, 3H); 7.25 (m, 4H); 7.4 (m, 5H); 7.6 (s, 1H) ppm.

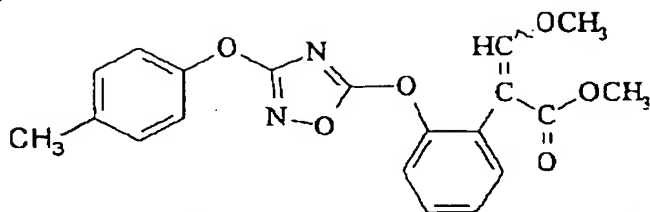
実施例2:

【0080】

【化16】

(26)

49



50

【0081】1.5 g (0.05モル)の水素化ナトリウム (パラフィン油中の80%)を、50 mlの無水ジメチルホルムアミド中の10.5 g (0.05モル)の3-(4'-メチルフェノキシ)-5-クロロ-1, 2, 4-オキサジアゾールおよび10.4 g (0.05モル)のメチル2-ヒドロキシフェニル-3-メトキシアクリレート (参照、例えば、欧州特許 (EP) 第242, 081号)の混合物に、-20℃において添加し、そして反応混合物を引き続いて室温にゆっくり上昇させる。仕上げるために、この混合物を水上に注ぎ、そして各場合において20 mlのエーテルで3回抽出する。一緒にした有機相を乾燥し、真空濃縮し、そしてシリカゲルのクロマトグラフィーにかける (溶離剤: ジクロロメタン)。

【0082】10.5 g (理論値の55%)のメチル2-[2-(3-{4'-メチルフェノキシ}-1, 2, 4-チアジアゾール-5-イルオキシ)-フェニル]-3-メトキシアクリレートが油として得られる。

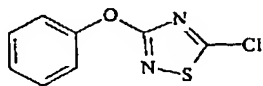
【0083】¹H NMR (CDCl₃/テトラメチルシラン): δ=2.34 (3H); 3.68 (3H); 3.79 (3H); 7.1-7.5 (8H); 7.59 (1H) ppm.

出発化合物の製造

実施例 I I-1:

【0084】

【化17】



【0085】30 mlのジクロロメタン中の2.9 g (0.017モル)の塩酸フェノキシホルムアミジン (参照、例えば、欧州特許 (EP) 第325, 336号)に、まず室温においてかつ攪拌しながら、1.6 ml (0.0151モル)の塩化トリクロロメタンスルホニルを添加し、第2に、-8℃において攪拌しかつ氷で冷却しながら、7.5 g (0.084モル)の45%強度の水性水酸化ナトリウム溶液を添加する。反応混合物を引き続いて室温に加温し、次いでこの温度においてさらに2時間攪拌する。仕上げるために、16 gの乾燥硫酸ナトリウムを添加し、そして反応混合物10分間攪拌し、次いで多孔質珪藻土を通して濾過し、次いでジクロロメタンで洗浄し、そして濾液を真空濃縮する。

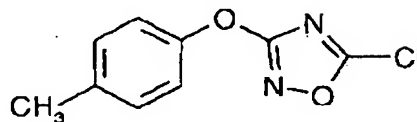
【0086】2.1 g (理論値の32%)の3-フェノキシ-5-クロロ-1, 2, 4-チアジアゾールが得ら

れる、融点171℃。

【0087】実施例 I I I-2:

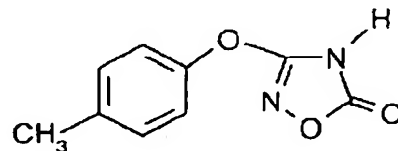
【0088】

【化18】



【0089】28.8 g (0.15モル)の
【0090】

【化19】



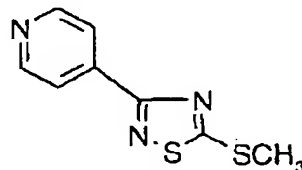
【0091】(参照、Chem. Ber. 98, p. 152および153)を28 mlのPOCl₃の中に導入し、次いで11.9 g (0.15モル)のピリジンをこの混合物に添加する。この混合物を4時間還流沸騰させ、そして過剰のPOCl₃をストリッピングし、次いでこの混合物を氷水上に注ぎ、そしてジクロロメタンで抽出する。この混合物を濃縮し、次いでジエチルエーテルを添加し、未溶解の物質を濾過し、そして濾液を濃縮する。22 g (理論値の69.7%)の生成物が得られる。

【0092】質量スペクトル: 214, 210, 175, 147, 107, 91, 77, 39.

【0093】実施例 I I I-3, A:

【0094】

【化20】



【0095】29.2.8 g (1.502モル)の3-(4-ピリジル)-1, 2, 4-チアジアゾリン-4-H)-5-チオンを、900 mlの炭酸ジメチル中の315 g (2.28モル)の炭酸カリウムおよび、触媒として、6 gのエチル18-クラウン-6と一緒に、還流下に2日間加熱沸騰させ、そして室温に冷却後、この混合物を真空濃縮し、塩化メチレンの中に取り、そして水とともに震盪することによって抽出し、次いで有機相を

(27)

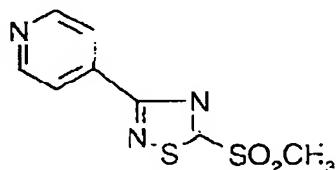
51

硫酸ナトリウムで乾燥し、そして真空濃縮する。収量：
230.7 g (74%)、融点92℃。

【0096】実施例III-3

【0097】

【化21】



【0098】69 g (1.5モル) のギ酸および、触媒として、3 g のモリブデン酸無水物を、900 ml の塩化メチレン中の156.8 g (0.75モル) の3-(4-ピリジル)-5-メチルチオ-1,2,4-アジアゾール(上の実施例III-3、Aを参照のこと)に添加し、次いで218.6 g (2.25モル) の35%強度の過酸化水素溶液を激しく攪拌しながら滴々添加し、次いでこの混合物を室温において一夜攪拌し、*

52

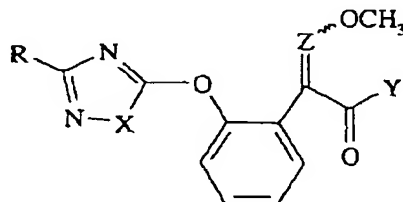
* 次いで有機相を分離し、水とともに震盪することによって抽出し、そして真空濃縮する。

【0099】収量：119.5 g (66%)、融点135℃。

【0100】一般式(I)の下記の3-メトキシーフェニル-アクリル酸エステルが対応する方法において一般的製造の説明に従い得られる。

【0101】

【化22】



(I)

【0102】

【表15】

実施例No.	X	R	物理的性質
3	S		$^1\text{H-NMR}^*$: 2.25 (3H); 3.66 (3H); 3.8 (3H); 7.1-7.45 (8H); 7.6 (1H)
4	S		$^1\text{H-NMR}^*$: 2.2 (3H); 2.31 (3H); 3.66 (3H); 3.81 (3H); 7.0-7.48 (7H)
5	S		$^1\text{H-NMR}^*$: 1.2 (3H); 2.64 (2H); 3.66 (3H); 3.8 (3H); 7.14-7.43 (8H); 7.51 (1H)
6	S		$^1\text{H-NMR}^*$: 3.57 (3H); 3.63 (3H); 7.1-7.46 (9H); 7.51 (1H)
7	S		$^1\text{H-NMR}^*$: 3.58 (3H); 3.67 (3H); 4.06 (2H); 7.1-7.43 (8H); 7.5 (1H)
8	S		$^1\text{H-NMR}^*$: 3.6 (3H); 3.69 (3H); 4.27 (2H); 7.12-7.44 (8H); 7.53 (1H)
9	S		$^1\text{H-NMR}^*$: 2.35 (3H); 3.59 (3H); 3.66 (3H); 4.12 (2H); 7.12-7.48 (8H); 7.52 (1H)

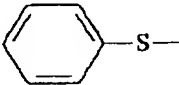
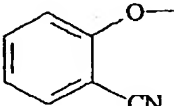
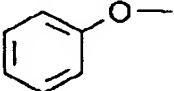
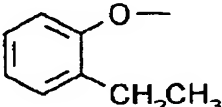
(28)

【0103】

53

54

* * 【表16】

実施例No.	X	R	物理的性質
10	S		$^1\text{H-NMR}^*$: 3.64 (3H); 3.75 (3H); 7.29-7.45 (7H); 7.55 (1H); 7.62-7.7 (2H)
11	S	Br	$^1\text{H-NMR}^*$: 3.65 (3H); 3.77 (3H) 7.3-7.45 (4H); 7.56 (1H)
12	S	Cl	$^1\text{H-NMR}^*$: 3.65 (3H); 3.77 (3H); 7.3-7.45 (4H); 7.56 (1H)
13	S		
14	O		$^1\text{H-NMR}^*$: 3.68 (3H); 3.80 (3H); 7.21-7.48 (9H); 7.60 (1H)
15	O		1.171 (3H); 2.64 (2H); 3.66 (3H); 3.76 (3H); 7.10-7.57 (8H); 7.59 (1H)

【0104】*) ^1H NMRスペクトルをデューテロクロロホルム (CDCl_3) またはヘキサデューテロジメチルスルホキシド ($\text{DMSO}-d_6$) の中で、内部標準としてテトラメチルシラン (TMS) 使用してプロットした。化学シフトを δ 値 (ppm) として記載する。

【0105】一般式 (I) の下記の3-メトキシ-2-フェニル-アクリル酸エステルが対応する方法において一般的製造の説明に従い得られる。

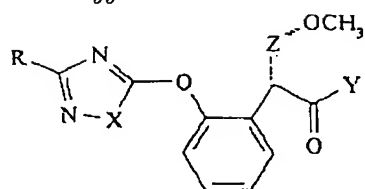
【0106】

【表17】

(29)

55

56



(I)

実施例 No.	R	X	Y	Z	物理的性質 $^1\text{H-NMR}^*$:
16		O	OCH_3	CH	3.68 (3H)
17		O	OCH_3	CH	1.171 (3H)
18		S	OCH_3	CH	7.6 (s, 1H)
19		S	OCH_3	CH	7.55 (s, 1H)
20		S	OCH_3	CH	7.55 (s, 1H)

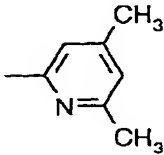
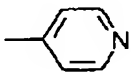
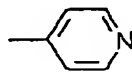
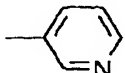
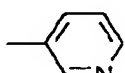
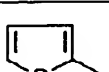
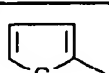
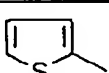
【0107】

【表18】

(30)

57

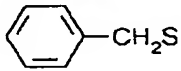
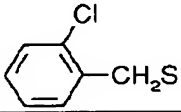
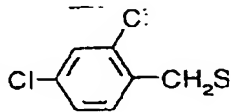
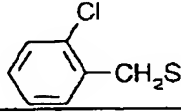
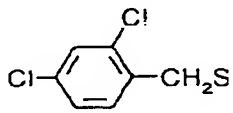
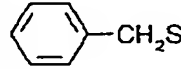
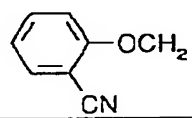
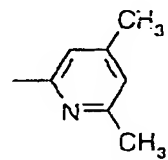
58

実施例 No.	R	X	Y	Z	物理的性質 ¹ H-NMR:
21		S	OCH ₃	CH	7.6 (s, 1H)
22		S	OCH ₃	N	融点 109°C
23		S	NHCH ₃	N	融点 120-124°C
24		S	OCH ₃	N	融点 106°C
25		S	NHCH ₃	N	¹ H-NMR (CDCl ₃) 3.6 (s, 3H)
26		S	OCH ₃	CH	融点 97°C
27		S	OCH ₃	N	¹ H-NMR (CDCl ₃) 3.95 (s, 3H)
28		S	NHCH ₃	N	融点 60°C

【0108】

【表19】

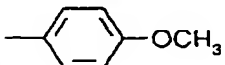
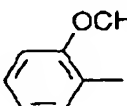
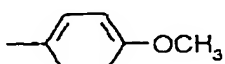
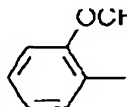
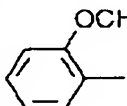
(31)

実施例 No.	R	X	Y	Z	物理的性質 ¹ H-NMR:
29		S	OCH ₃	CH	¹ H-NMR (CDCH ₃) 7.59 (s, 1H)
30		S	OCH ₃	CH	¹ H-NMR (CDCH ₃) 7.55 (s, 1H)
31		S	OCH ₃	CH	¹ H-NMR (CDCl ₃) 7.55 (s, 1H)
32		S	OCH ₃	N	¹ H-NMR (CDCH ₃) 4.5 (s, 2H)
33		S	OCH ₃	N	融点 89-90°C
34		S	OCH ₃	N	¹ H-NMR (CDCl ₃) 4.4 (s, 2H)
35		S	OCH ₃	CH	¹ H-NMR (CDCl ₃) 7.6 (s, 1H)
36		S	NHCH ₃	N	¹ H-NMR (CDCl ₃) 3.6 (s, 3H)

【0109】

【表20】

(32)

実施例 No.	R	X	Y	Z	物理的性質 ¹ H-NMR:
37		S	OCH ₃	CH	¹ H-NMR (DMSO) 3.8 (s, 3H)
38		S	OCH ₃	CH	¹ H-NMR (DMSO) 3.7 (s, 3H)
39		S	OCH ₃	N	融点 138°C
40		S	OCH ₃	CH	融点 132°C
41		S	OCH ₃	N	87°C

【0110】*) ¹H NMRスペクトルをデューテロクロロホルム (CDCl₃) またはヘキサデューテロジメチルスルホキシド (DMSO-d₆) の中で、内部標準としてテトラメチルシラン (TMS) 使用してプロッ

トした。化学シフトをδ値 (ppm) として記載する。

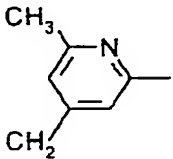
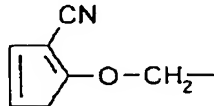
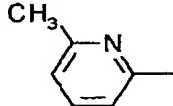
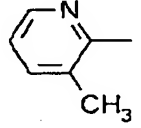
【0111】

【表21】

(33)

63

64

実施例 No.	R	X	Y	Z	物理的性質 ¹ H-NMR*:
42		S	OCH ₃	N	¹ H-NMR (CDCH ₃) 3,8 (s, 3H)
43	ClCH ₂ -	S	OCH ₃	N	¹ H-NMR (CDCl ₃) 3,8 (s, 3H)
44		S	OCH ₃	N	¹ H-NMR (CDCl ₃) 3,8 (s, 3H)
45		S	OCH ₃	CH	¹ H-NMR (CDCl ₃) 3,6 (s, 3H)
46		S	OCH ₃	CH	¹ H-NMR (CDCl ₃) 3,65 (s, 3H)

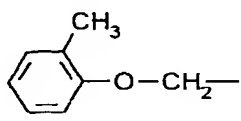
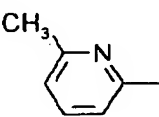
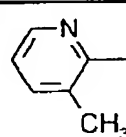
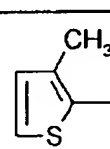
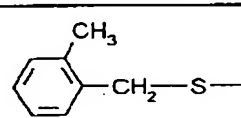
【0112】

【表22】

(34)

65

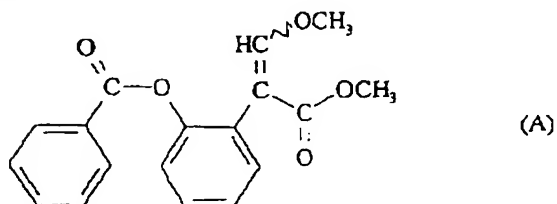
66

実施例 No.	R	X	Y	Z	物理的性質 ¹ H-NMR*:
47		S	OCH ₃	N	¹ H-NMR (CDCl ₃) 3,8 (s, 3H)
48		S	OCH ₃	N	¹ H-NMR (CDCl ₃) 3,8 (/s, 3H)
49		S	OCH ₃	N	Fp.: 92°C
50		S	OCH ₃	N	¹ H-NMR (CDCl ₃) 3,8 (s, 3H)
51		S	OCH	CH	¹ H-NMR (CDCl ₃) 3,65 (s, 3H)

【0113】適用実施例：下に記載する化合物を、次の実施例において比較物質として使用した。

【0114】

【化23】



【0115】3-メトキシ-2-(2-ベンゾイルオキシフェニル)-アクリル酸エステル(欧州特許(E P)第178,826号から知られている)

実施例A

ベンチュリア(Venturia)試験(リング)/保護

溶媒：4.7重量部のアセトン

乳化剤：0.3重量部のアルキルアリールポリグリコールエーテル

活性化化合物の適当な調製物を調製するために、1重量部の活性化化合物を述べた量の溶媒および乳化剤と混合し、そして濃厚物を水で所望の濃度に希釈する。

【0116】保護の活性を試験するため、若い植物を活性化化合物の調製物で露でぬれるまで噴霧する。噴霧の被膜が乾燥したとき、植物をリングの腐敗病の病原生物(Venturia equalis)の水性分生子懸濁液で接種し、次いで20℃および100%の相対大気湿度のインキュベーション室の中に1日入れる。

【0117】次いで、植物を約20℃の温度および約70%の相対的大気湿度中の温室内に入れる。

【0118】評価は接種後12日に実施する。

【0119】この試験において、先行技術と比較して明らかにすぐれた活性は、例えば、次の製造実施例の化合物により示される：2、6、7、8、15、16、18、19および20、これらの活性化化合物は10ppmの濃度において100%までの効能を示す。

【0120】実施例B

50 プラスモパラ(Plasmopara)試験(リング)

(35)

67

／保護

溶媒：4.7重量部のアセトン

乳化剤：0.3重量部のアルキルアリールポリグリコールエーテル

活性化化合物の適当な調製物を調製するために、1重量部の活性化化合物を述べた量の溶媒および乳化剤と混合し、そして濃厚物を水で所望の濃度に希釈する。

【0121】保護の活性を試験するため、若い植物を活性化化合物の調製物で露でぬれるまで噴霧する。噴霧の被膜が乾燥したとき、プラスモパラ・ビティコラ（*Plasmopara viticola*）の水性分生子懸濁液で接種し、次いで20℃および100%の相対大気湿度の加湿室の中に1日入れる。次いで、植物を21℃、90%の大気湿度において5日間温室の中に入れる。次いで、植物を加湿し、そして加湿室の中に1日入れる。

【0122】評価は接種後6日に実施する。

【0123】この試験において、先行技術と比較して明らかにすぐれた活性は、例えば、次の製造実施例の化合物により示される：2、6、7、8、14、15、16、17、18、19および20、これらの活性化化合物は10ppmの濃度において70～100%までの効能を示す。

【0124】実施例C

フィトフトラ（*Phytophthora*）試験（トマト）／保護

溶媒：4.7重量部のアセトン

乳化剤：0.3重量部のアルキルアリールポリグリコールエーテル

活性化化合物の適当な調製物を調製するために、1重量部の活性化化合物を述べた量の溶媒および乳化剤と混合し、そして濃厚物を水で所望の濃度に希釈する。

【0125】保護の活性を試験するため、若い植物を活性化化合物の調製物で露でぬれるまで噴霧する。噴霧の被

68

膜が乾燥したとき、植物をフィトフトラ・インフェスタンス（*Phytophthora infestans*）の水性分生子懸濁液で接種する。

【0126】植物を20℃および100%の相対大気湿度のインキュベーション室の中に入れる。

【0127】評価は接種後3日に実施する。

【0128】この試験において、先行技術と比較して明らかにすぐれた活性は、例えば、次の製造実施例の化合物により示される：2、16および19、これらの活性化化合物は10ppmの濃度において100%までの効能を示す。

【0129】実施例D

コチリボルス・サチブス（*Cochliobolus sativus*）試験（オオムギ）／保護

溶媒：10重量部のN-メチルピロリドン

乳化剤：0.6重量部のアルキルアリールポリグリコールエーテル

活性化化合物の適当な調製物を調製するために、1重量部の活性化化合物を述べた量の溶媒および乳化剤と混合し、そして濃厚物を水で所望の濃度に希釈する。

【0130】保護の活性を試験するため、若い植物を活性化化合物の調製物で露でぬれるまで噴霧する。噴霧の被膜が乾燥したとき、植物をコチリボルス・サチブス（*Cochliobolus sativus*）の分生子懸濁液で噴霧する。植物を20℃および100%の相対大気湿度のインキュベーション室内で48時間保持する。

【0131】植物を約20℃の温度および約80%の相対的大気湿度中の温室に入れる。評価は接種後7日に実施する。

【0132】この試験において、先行技術と比較して明らかにすぐれた活性は、例えば、次の製造実施例の化合物により示される：2、この活性化化合物は100ppmの濃度において100%の効能を示す。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 413/12	2 1 3	7602-4C		
417/06		9051-4C		
417/12		9051-4C		
(72) 発明者	ウルリヒ・ハイネマン	(72) 発明者	マーク・ウイルヘルム・ドルーズ	
	ドイツ42799ライヒリンゲン・アムゾネン		ドイツ40764ランゲンフェルト・タルシュ	
	ハング1		トラーセ54	
(72) 発明者	ハインツ・ビルヘルム・デーネ	(72) 発明者	シュテファン・ドウツツマン	
	ドイツ40789モンハイム・クリシャーシュ		ドイツ40721ヒルデン・コーゼンベルク10	
	トラーセ81			